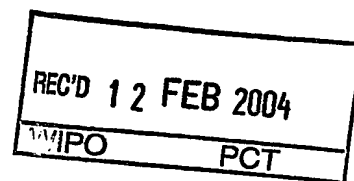


BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 103 25 483.8

Anmeldetag: 04. Juni 2003

Anmelder/Inhaber: Basell Polyolefine GmbH,
Wesseling/DE

Bezeichnung: Polyethylen Formmasse zum Herstellen von
Behältern durch Blasformen und damit her-
gestellte Kleinhohlkörper

Zusatz: zu DE 102 59 491.0

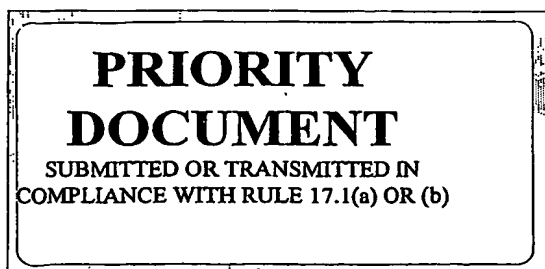
IPC: C 08 L, C 08 F, B 29 C

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 25. September 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

[Handwritten signature]

Prosig



Titel: Polyethylen Formmasse zum Herstellen von Behältern
durch Blasformen und damit hergestellte
Kleinhohlkörper

5

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Polyethylen Formmasse mit multimodaler Molmassenverteilung, die sich besonders eignet zum Blasformen von Kleinhohlkörpern mit einem Fassungsvermögen im Bereich von 200 bis 2000 ml, und ein Verfahren zum Herstellen dieser Formmasse in Gegenwart eines katalytischen Systems aus Ziegler Katalysator und Cokatalysator über eine mehrstufige, aus aufeinanderfolgenden Flüssigphasenpolymerisationen bestehenden Reaktionsabfolge.

15 Die Erfindung betrifft ferner aus der Formmasse durch Blasformen hergestellte Kleinhohlkörper.

10

15

Polyethylen wird in großem Umfang zur Herstellung von Formteilen aller Art verwendet, zu denen ein Werkstoff mit besonders hoher mechanischer Festigkeit, hoher Korrosionsbeständigkeit und absolut zuverlässiger Langzeitbeständigkeit benötigt wird. Polyethylen hat zudem den besonderen Vorteil, dass es daneben auch eine gute chemische Beständigkeit aufweist und ein geringes Eigengewicht besitzt.

20

Die EP-A-603,935 beschreibt bereits eine Formmasse auf Basis von Polyethylen, die eine bimodale Molmassenverteilung besitzt und die sich zur Herstellung von Formteilen mit guten mechanischen Eigenschaften eignet.

30

Ein Werkstoff mit einer noch weiter verbreiterten Molmassenverteilung ist in der US-PS 5,338,589 beschrieben und wird mit einem hochaktiven Katalysator hergestellt, der aus der WO 91/18934 bekannt ist und bei dem das Magnesiumalkoholat als gelförmige Suspension eingesetzt wird. Überraschend wurde

35

gefunden, dass der Einsatz dieses Werkstoffes in Formteilen, insbesondere in Röhren, eine gleichzeitige Verbesserung der in teilkristallinen Thermoplasten üblicherweise gegenläufigen Eigenschaften Steifigkeit und Kriechneigung einerseits und
5 Spannungsrissbeständigkeit und Zähigkeit andererseits ermöglicht.

Die bekannten bimodalen Produkte zeichnen sich aber insbesondere durch eine relativ geringe Schmelzefestigkeit bei der
10 Verarbeitung aus. Dabei kommt es immer wieder zum Aufreißen der Formteile im Schmelzezustand während der Verfestigung und damit zu unannehmbaren Instabilitäten im Extrusionsprozess. Ferner wird, insbesondere bei der Herstellung dickwandiger Behälter, eine Ungleichmäßigkeit der Wanddicke beobachtet,
15 deren Ursache ein Abfließen der Schmelze vom oberen in räumlich tiefer gelegene untere Bereiche ist.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war somit die Entwicklung einer Polyethylen Formmasse, mit der sich gegenüber allen
20 bekannten Werkstoffen eine noch bessere Verarbeitung zu Kleinhohlkörpern nach dem Blasformverfahren ermöglichen lässt. Insbesondere soll die Formmasse durch ihre besonders hohe Schmelzefestigkeit einen stabilen Extrusionsprozess über eine lange Zeitdauer ermöglichen und durch ihre gezielt
25 eingestellte Schwellrate eine optimale Wanddickensteuerung zulassen.

Ein Vorschlag für die Lösung dieser Aufgabe findet sich bereits in der noch nicht veröffentlichten deutschen Patent-
30 anmeldung Nr. 102 59 491.0.

Inzwischen wurde als weitere Lösung dieser Aufgabe eine Formmasse der eingangs genannten Gattung gefunden, deren Kennzeichenmerkmale darin zu sehen sind, dass sie 50 bis 58
35 Gew.-% eines niedermolekularen Ethylenhomopolymers A, 18 bis

22 Gew.-% eines hochmolekularen Copolymers B aus Ethylen und einem anderen Olefin mit 4 bis 8 C-Atomen und 22 bis 28 Gew.-% eines ultrahochmolekularen Ethylen-copolymers C enthält, wobei alle Prozentangaben bezogen sind auf das Gesamtgewicht der Formmasse.

Die Erfindung betrifft ferner auch ein Verfahren zum Herstellen dieser Formmasse in kaskadierter Suspensionspolymerisation und Kleinhohlkörper mit einem Fassungsvermögen im Bereich von 200 bis 2000 ml aus dieser Formmasse mit ganz hervorragenden mechanischen Festigkeitseigenschaften.

Die erfindungsgemäße Polyethylen Formmasse besitzt eine Dichte bei einer Temperatur von 23 °C im Bereich von 0,955 bis 0,965 g/cm³ und eine breite trimodale Molmassenverteilung. Das hochmolekulare Copolymer B enthält nur geringe Anteile an weiteren Olefinmonomereinheiten mit 4 bis 8 C-Atomen, nämlich von 0,3 bis 0,6 Gew.-%. Beispiele für solche Comonomere sind 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Octen oder 4-Methylpenten-1. Das ultrahochmolekulare Ethylenhomo- oder -copolymer C enthält ebenfalls eines oder mehrere der vorstehend genannten Comonomeren in einer Menge im Bereich von 1 bis 2 Gew.-%.

Die erfindungsgemäße Formmasse besitzt ferner einen Schmelzflussindex gemäß ISO 1133, ausgedrückt als MFI_{190/5}, im Bereich von 0,7 bis 1,6 dg/min oder, ausgedrückt als MFI_{190°C/21,6}, im Bereich von 18 bis 25 dg/min.

Das Polyethylen wird durch Polymerisation der Monomeren in Suspension bei Temperaturen im Bereich von 70 bis 90 °C, vorzugsweise von 80 bis 90 °C, einem Druck im Bereich von 2 bis 10 bar und in Gegenwart eines hochaktiven Ziegler-Katalysators erhalten, der aus einer Übergangsmetallverbindung und einer aluminiumorganischen Verbindung zusammengesetzt ist.

Die Polymerisation wird dreistufig, d.h. in drei hintereinander geschalteten Stufen geführt, wobei die Molmasse jeweils mit Hilfe von zudosiertem Wasserstoff geregelt wird.

- 5 Die erfindungsgemäße Polyethylen Formmasse kann neben dem Polyethylen noch weitere Zusatzstoffe enthalten. Solche Zusatzstoffe sind beispielsweise Wärmestabilisatoren, Antioxidantien, UV-Absorber, Lichtschutzmittel, Metalldeaktivatoren, peroxidzerstörende Verbindungen, basische Costabilisatoren in Mengen von 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 5 Gew.-%, aber auch Füllstoffe, Verstärkungsmittel, Weichmacher, Gleitmittel, Emulgatoren, Pigmente, optische Aufheller, Flammenschutzmittel, Antistatika, Treibmittel oder Kombinationen von diesen in Gesamtmengen von 0 bis 50 Gew.-%, bezogen auf
10 das Gesamtgewicht der Mischung.

- Die erfindungsgemäße Formmasse eignet sich besonders gut zur Herstellung von Kleinhohlkörpern nach dem Blasformverfahren, indem die Polyethylen Formmasse zunächst in einem Extruder bei
20 Temperaturen im Bereich von 200 bis 250 °C plastifiziert und dann durch eine Düse in eine Blasform ausgepresst und dort abgekühlt wird.

- Die erfindungsgemäße Formmasse lässt sich besonders gut nach
25 dem Blasformverfahren zu Kleinhohlkörpern verarbeiten, weil sie eine Schwellrate im Bereich von 115 bis 130 % besitzt, und die damit hergestellten Kleinhohlkörper weisen besonders hohe mechanische Festigkeit auf, weil die erfindungsgemäße Formmasse eine Kerbschlagzähigkeit (ISO) im Bereich von 8 bis 14
30 kJ/m² und eine Spannungsrissfestigkeit (FNCT) im Bereich von 7 bis 15 h besitzt.

Die Kerbschlagzähigkeit_{ISO} wird nach der ISO 179-1/1eA / DIN 53453 bei -30 °C gemessen. Die Dimension der Probe beträgt

10 x 4 x 80 mm, wobei eine V-Kerbe mit einem Winkel von 45 °, einer Tiefe von 2 mm und einem Kerbgrundradius von 0,25 mm eingenumt wird.

5 Die Spannungsrissfestigkeit der erfindungsgemäßen Formmasse wird nach einer internen Messmethode ermittelt und in h angegeben. Diese Labormethode ist von M. Fleißner in Kunststoffe 77 (1987), S. 45 ff, beschrieben und entspricht der inzwischen geltenden ISO/CD 16770. Die Publikation zeigt, 10 dass zwischen der Bestimmung des langsamen Risswachstums im Zeitstandversuch an rundum gekerbten Probestäben und dem spröden Ast der Zeitstandsinnendruckprüfung nach ISO 1167 ein Zusammenhang besteht. Eine Verkürzung der Zeit bis zum Versagen wird durch die Verkürzung der Rissinitiierungszeit 15 durch die Kerbe (1,6 mm/Rasierklinge) in Ethylenglykol als spannungsrissförderndem Medium bei einer Temperatur von 80 °C und einer Zugspannung von 3,5 MPa erreicht. Die Probenherstellung erfolgt, indem drei Probekörper mit den Abmessungen 10 x 10 x 90 mm aus einer 10 mm dicken Pressplatte herausgesägt 20 werden. Die Probekörper werden rundum mit einer Rasierklinge in einer eigens dafür angefertigten Kerbvorrichtung (siehe Abbildung 5 in der Publikation) in der Mitte gekerbt. Die Kerbtiefe beträgt 1,6 mm.

25 Beispiel 1

Die Polymerisation von Ethylen wurde in einem kontinuierlichen Verfahren in drei hintereinander in Serie geschalteten 30 Reaktoren betrieben. In den ersten Reaktor wurde ein Ziegler Katalysator, der nach der Vorschrift der WO 91/18934, Beispiel 2, hergestellt wurde und in der WO die Operations-Nummer 2.2 hat, in einer Menge von 0,08 mmol/h eingespeist, zusätzlich ausreichend Suspensionsmittel (Hexan), Ethylen und Wasserstoff. Die Menge an Ethylen (= 75,6 kg/h) und die Menge

an Wasserstoff (= 68 g/h) wurden so eingestellt, dass im Gasraum des ersten Reaktors ein prozentualer Anteil von 25 bis 26 Vol.-% Ethylen und ein prozentualer Anteil von 65 Vol.-% Wasserstoff gemessen wurden, der Rest war ein Gemisch aus Stickstoff und verdampftem Suspensionsmittel.

Die Polymerisation in dem ersten Reaktor wurde bei einer Temperatur von 84 °C durchgeführt.

Die Suspension aus dem ersten Reaktor wurde danach in einen zweiten Reaktor überführt in dem der prozentuale Anteil an Wasserstoff im Gasraum auf 7 bis 9 Vol.-% reduziert war und in den neben einer Menge von 28 kg/h an Ethylen zusätzlich eine Menge von 120 g/h an 1-Buten zugegeben wurden. Die Reduzierung der Menge an Wasserstoff erfolgte über eine H_2 -Zwischenentspannung. Im Gasraum des zweiten Reaktors wurden 73 Vol.-% Ethylen, 8 Vol.-% Wasserstoff und 0,82 Vol.-% 1-Buten gemessen, der Rest war ein Gemisch aus Stickstoff und verdampftem Suspensionsmittel.

Die Polymerisation in dem zweiten Reaktor wurde bei einer Temperatur von 83 °C durchgeführt.

Die Suspension aus dem zweiten Reaktor wurde über eine weitere H_2 -Zwischenentspannung, mit der die Menge an Wasserstoff in dem Gasraum im dritten Reaktor auf 2,5 Vol.-% eingestellt wurde, in den dritten Reaktor überführt.

In den dritten Reaktor wurde neben einer Menge von 36 kg/h an Ethylen zusätzlich eine Menge von 420 g/h 1-Buten eingegeben. Im Gasraum des dritten Reaktors wurde ein prozentualer Anteil an Ethylen von 87 Vol.-%, ein prozentualer Anteil von Wasserstoff von 2,5 Vol.-% und ein prozentualer Anteil von 1-Buten von 1,2 Vol.-% gemessen, der Rest war ein Gemisch aus Stickstoff und verdampftem Suspensionsmittel.

Die Polymerisation in dem dritten Reaktor wurde bei einer Temperatur von 83 °C durchgeführt.

- 5 Die für die vorstehend beschriebene, kaskadierte Fahrweise erforderliche Langzeitaktivität des Polymerisationskatalysators wurde durch einen speziell entwickelten Ziegler Katalysator mit der in der eingangs genannten WO angegebenen Zusammensetzung gewährleistet. Ein Maß für die Tauglichkeit
 10 dieses Katalysators ist seine extrem hohe Wasserstoffansprechbarkeit und seine über eine lange Zeitdauer von 1 bis 8 h gleichbleibend hohe Aktivität.

- Die den dritten Reaktor verlassende Polymersuspension wird
 15 nach Abtrennen des Suspensionsmittels und Trocknen des Pulvers der Granulierung zugeführt.

- Die nach Beispiel 1 hergestellte Polyethylen Formmasse hatte eine Dichte von 0,959 g/cm³. Die für die Formmasse geltenden
 20 Mengenteile w_A , w_B und w_C an Polymer A, B und C und ihre physikalischen Eigenschaften sind in der nachfolgend aufgeführten Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1

Beispiel	1
w_A [Gew.-%]	58
w_B [Gew.-%]	19
w_C [Gew.-%]	23
SR	120 %
FNCT	8 h
KSZ _{ISO}	11 kJ/m ²

Die Abkürzungen der physikalischen Eigenschaften in der Tabelle 2 haben die folgende Bedeutung:

5

- SR (= Schwellrate) in [%] gemessen in einem Hochdruckkapillarrheometer bei einer Scherrate von 1440 1/s in einer 2/2 Rundlochdüse mit einem konischen Einlauf (Winkel = 15 °) bei einer Temperatur von 190 °C.

10

- FNCT = Spannungsrisbeständigkeit (Full Notch Creep Test) gemessen nach der internen Messmethode nach M. Fleißner in [h],

- 15 - KSZ_{ISO} = Kerbschlagzähigkeit, gemessen nach ISO 179-1/1eA / DIN 53453 in [kJ/m²] bei -30 °C,

20

* * * * *

25

Patentansprüche

- 5 1. Polyethylen Formmasse mit multimodaler Molmassenverteilung, die eine Dichte bei einer Temperatur von 23 °C im Bereich von 0,955 bis 0,965 g/cm³ besitzt und einen MFI_{190/5} im Bereich von 0,7 bis 1,5 dg/min und die 50 bis 58 Gew.-% eines niedermolekularen Ethylenhomopolymers A, 18 bis 22 Gew.-% eines hochmolekularen Copolymers B aus Ethylen und
10 einem anderen Olefin mit 4 bis 8 C-Atomen und 22 bis 28 Gew.-% eines ultrahochmolekularen Ethylen-copolymers C enthält, wobei alle Prozentangaben bezogen sind auf das Gesamtgewicht der Formmasse.
- 15 2. Polyethylen Formmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das hochmolekulare Copolymer B geringe Anteile an Comonomer mit 4 bis 8 C-Atomen von 0,3 bis 0,6 Gew.-% enthält, bezogen auf das Gewicht an Copolymer B,
20 und dass das ultrahochmolekulare Ethylencopolymer C Comonomere in einer Menge im Bereich von 1 bis 2 Gew.-% enthält, bezogen auf das Gewicht von Copolymer C.
- 25 3. Polyethylen Formmasse nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Comonomer 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Octen, 4-Methylpenten-1 oder Mischungen von diesen enthält.
- 30 4. Polyethylen Formmasse nach einem oder nach mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass eine Schwellrate im Bereich von 115 bis 130 % besitzt, dass sie eine Kerbschlagzähigkeit (ISO) im Bereich von 8 bis 14 kJ/m² besitzt und dass sie eine Spannungsrissfestigkeit (FNCT) im Bereich von 7 bis 15 h besitzt.
- 35

5. Verfahren zum Herstellen einer Polyethylen Formmasse nach einem oder nach mehreren der Ansprüche 1 bis 4, bei dem die Polymerisation der Monomeren in Suspension bei Temperaturen im Bereich von 20 bis 120 °C, einem Druck im Bereich von 2 bis 10 bar und in Gegenwart eines hochaktiven Ziegler-Katalysators durchgeführt wird, der aus einer Übergangsmetallverbindung und einer aluminiumorganischen Verbindung zusammengesetzt ist, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation dreistufig geführt wird, wobei die Molmasse des in jeder Stufe hergestellten Polyethylens jeweils mit Hilfe von Wasserstoff geregelt wird.

6. Verwendung einer Polyethylen Formmasse nach einem oder nach mehreren der Ansprüche 1 bis 4 zur Herstellung von Kleinhohlkörpern mit einem Inhalt im Bereich von 200 bis 2000 ml, wobei die Polyethylen Formmasse zunächst in einem Extruder bei Temperaturen im Bereich von 200 bis 250 °C plastifiziert und dann durch eine Düse in eine Blasform gepreßt und dort abgekühlt wird.

* * * * *

Zusammenfassung

Titel: Polyethylen Formmasse zum Herstellen von Behältern
durch Blasformen und damit hergestellte
Kleinhohlkörper

5

Die Erfindung betrifft eine Polyethylen Formmasse mit multimodaler Molmassenverteilung, die sich besonders eignet zum Blasformen von Kleinhohlkörpern mit einem Fassungsvermögen im Bereich von 200 bis 2000 ml. Die Formmasse besitzt eine Dichte bei einer Temperatur von 23 °C im Bereich von 0,955 bis 0,965 g/cm³ und einen MFI_{190/5} im Bereich von 0,7 bis 1,5 dg/min. Sie enthält 50 bis 58 Gew.-% eines niedermolekularen Ethylenhomopolymers A, 18 bis 22 Gew.-% eines hochmolekularen Copolymers B aus Ethylen und einem anderen Olefin mit 4 bis 8 C-Atomen und 22 bis 28 Gew.-% eines ultrahochmolekularen Ethylen-copolymers C.

10
15
20

* * * *